

(19) 日本国特許庁 (J P)

再公表特許 (A 1)

(11) 国際公開番号

W O 9 6 / 1 0 5 9 4

発行日 平成 9 年 (1997) 7 月 29 日

(43) 国際公開日 平成 8 年 (1996) 4 月 11 日

(51) IntCl⁴

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 8 - 8 1 0 5 9 4

C 0 8 F 290/06

299/06

2/48

C 0 9 D 5/00

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 29 頁)

出願番号 特願平8-511615
 (21) 国際出願番号 P C T / J P 9 5 / 0 1 9 8 1
 (22) 国際出願日 平成 7 年 (1995) 9 月 29 日
 (31) 優先権主張番号 特願平6-261065
 (32) 優先日 平 6 (1994) 9 月 30 日
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)
 (31) 優先権主張番号 特願平7-80711
 (32) 優先日 平 7 (1995) 3 月 13 日
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)
 (81) 指定国 C N , J P , K R , S G , U S

(71) 出願人 ゼオンライズ株式会社
 東京都中央区八丁堀 3 丁目 19 番 2 号
 (71) 出願人 日本ゼオン株式会社
 東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号
 (71) 出願人 サンアロー株式会社
 東京都中央区八丁堀 2 丁目 6 番 1 号
 (72) 発明者 川淵 一朗
 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 2 番 1 号
 日本ゼオン株式会社総合開発センターゼ
 オンライズ開発室内
 (74) 代理人 弁理士 内山 充

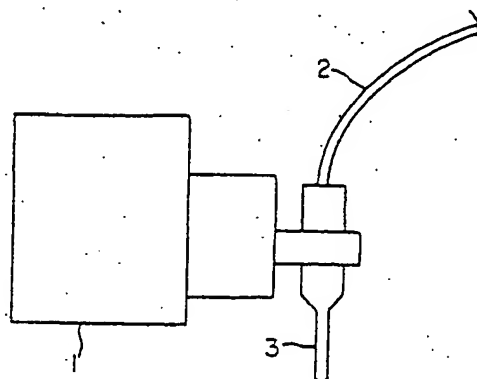
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガasket用組成物及びこれを用いたガasketの製造方法

(57) 【要約】

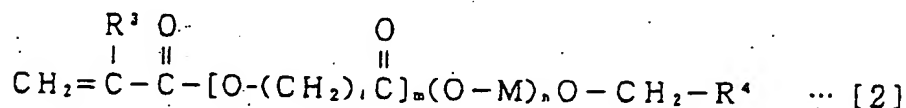
ガasketの形状を正確に成形することができ、成形及び取り付けの作業が簡単で、使用する材料の損失が少なく、引裂強度が大きく、圧縮永久歪みが小さく、柔軟性に富んで気密性に優れ、しかも、ガasketより揮散性物質が発生して精密機器のケーシング内部を汚染することのない、ガasket用組成物及びこれを用いたガasketの製造方法を提供する。その組成物は、(A) 重量平均分子量 7,000.0~40,000.0 のウレタンアクリレートオリゴマー 100 重量部、(B) 末端置換ポリエーテルモノアクリレート及び/又は末端置換ポリエーテルポリエステルモノアクリレート 40~160 重量部、及び (C) 光重合開始剤 0.5~5 重量部よりなり、25℃での粘度が 4,000~100,000 センチポアズである。該組成物を X-Y-Z 駆動自動ロボットにて基板上に吐出するとともに、紫外線を照射して硬化することにより上記のガasketが製造できる。

第 1 図

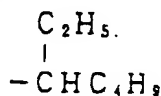


【特許請求の範囲】

1. (A) 重量平均分子量 7,000～40,000 のウレタンアクリレートオリゴマー 100 重量部、(B) 下記一般式 [1] 又は一般式 [2] で表されるモノアクリレートの 1 種又は 2 種以上の混合物 40～260 重量部、及び (C) 光重合開始剤 0.5～5 重量部よりなる、25℃での粘度が 4,000～100,000 センチポアズであり、活性エネルギー線によって硬化し得ることを特徴とするガスケット用組成物。



(ただし、式中、 R^1 及び R^3 は水素又はメチル基、 R^2 は水素又は炭素数 1～15 の炭化水素基、 R^4 は



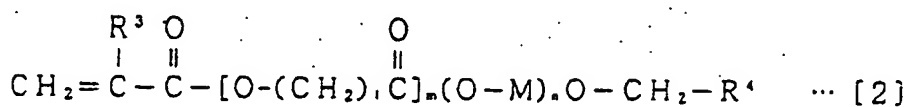
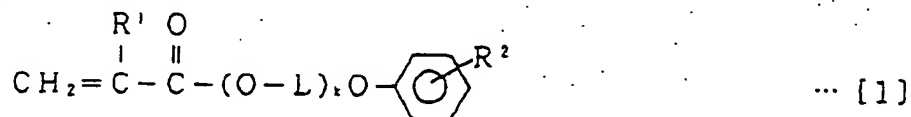
又は



L 及び M は、エチレン基又は 2-ヒドロキシ-1,3-プロピレン基であり、k は 1～20 の整数、l は 3～5 の整数、m 及び n は 0 又は 1～6 の整数であり、m 及び n は同時に 0 ではない。)

2. 活性エネルギー線が紫外線である請求項 1 項記載のガスケット用組成物。
3. ウレタンアクリレートオリゴマーの重量平均分子量が 9,000～25,000 である請求項 1 又は請求項 2 記載のガスケット用組成物。
4. 25℃での粘度が 10,000～50,000 センチポアズである請求項 1～請求項 3 のいずれかに記載のガスケット用組成物。
5. (A) 重量平均分子量 7,000～40,000 のウレタンアクリレートオリ

ゴマー 100 重量部、(B) 下記一般式 [1] 又は一般式 [2] で表されるモノアクリレートの 1 種又は 2 種以上の混合物 40 ~ 260 重量部、及び (C) 光重合開始剤 0.5 ~ 5 重量部よりなる、25℃での粘度が 4,000 ~ 100,000 センチポアズである組成物を、X-Y-Z 駆動自動塗布ロボットにて基板上に吐出するとともに、紫外線を照射して硬化することを特徴とするガスケットの製造方法。



(ただし、式中、 R^1 及び R^3 は水素又はメチル基、 R^2 は水素又は炭素数 1 ~ 15 の炭化水素基、 R^4 は



又は



L 及び M はエチレン基又は 2-ヒドロキシ-1,3-プロピレン基であり、k は 1 ~ 20 の整数、l は 3 ~ 5 の整数、m 及び n は 0 又は 1 ~ 6 の整数であり、m 及び n は同時に 0 ではない。)

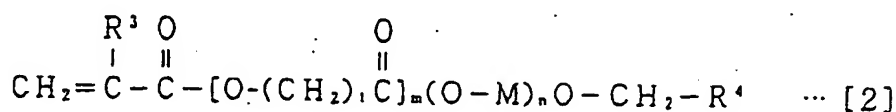
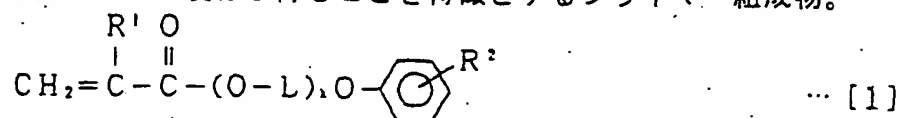
6. ウレタンアクリレートオリゴマーの重量平均分子量が 9,000 ~ 25,000

0 である請求項 5 記載のガスケットの製造方法。

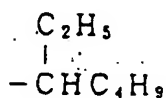
7. 組成物の 25℃での粘度が 10,000 ~ 50,000 センチポアズである請求項 5 又は請求項 6 記載のガスケットの製造方法。

8. 請求項 1 記載のガスケット用組成物の適用の前に基板に施すプライマー組成物であって、(D) エポキシアクリレート 100 重量部、(E) 下記一般式 [1] 又は一般式 [2] で表されるモノアクリレートの 1 種又は 2 種以上の混合物 4

0～260重量部、及び(F)光重合開始剤0.5～5重量部よりなる、活性エネルギー線によって硬化し得ることを特徴とするプライマー組成物。



(ただし、式中、 R^1 及び R^3 は水素又はメチル基、 R^2 は水素又は炭素数1～15の炭化水素基、 R^4 は



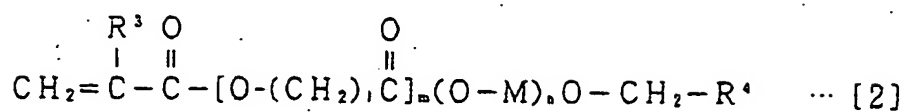
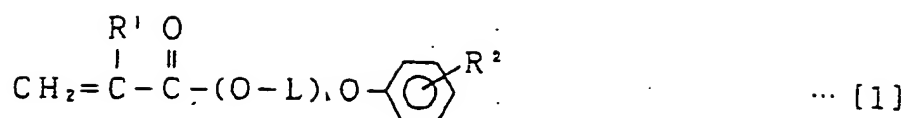
又は



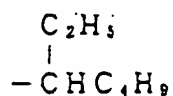
L 及び M は、エチレン基又は2-ヒドロキシ-1,3-プロピレン基であり、 k は1～20の整数、 l は3～5の整数、 m 及び n は0又は1～6の整数であり、 m 及び n は同時に0ではない。)

9. (D) エポキシアクリレート100重量部、(E) 下記一般式[1]又は一般式[2]で表されるモノアクリレートの1種又は2種以上の混合物40～26

0重量部、及び(F)光重合開始剤0.5～5重量部よりなるプライマー組成物を基板に塗布し、次いで(A)重量平均分子量7,000～40,000のウレタンアクリレートオリゴマー100重量部、(B)下記一般式[1]又は一般式[2]で表されるモノアクリレートの1種又は2種以上の混合物40～260重量部、及び(C)光重合開始剤0.5～5重量部よりなる、25℃での粘度が4,000～100,000センチポアズである組成物を、X-Y-Z駆動自動塗布ロボットにて基板上に吐出するとともに、紫外線を照射して硬化することを特徴とするガasketの製造方法。



(ただし、式中、 R^1 及び R^3 は水素又はメチル基、 R^2 は水素又は炭素数1～15の炭化水素基、 R^4 は



又は



L 及び M は、エチレン基又は2-ヒドロキシ-1,3-プロピレン基であり、 k は1～20の整数、 l は3～5の整数、 m 及び n は0又は1～6の整数であり、 m 及び n は同時に0ではない。)

【発明の詳細な説明】

ガスケット用組成物及びこれを用いたガスケットの製造方法

技術分野

本発明は、電子計算機等の記憶装置の磁気ハードディスクドライブユニット（HDD）、携帯電話器、電子手帳等の、精密機器を収納する容器を密封するガスケット用組成物、及び、これを用いたガスケットの製造方法に関する。

背景技術

電子計算機等の磁気ハードディスクドライブユニットは、密閉容器内に収納した硬質の円板状の磁気ディスクを回転させながら、磁気ヘッドから情報の記録及び読み出しを行うものであるが、磁気ヘッドと磁気ディスクの間隙は極めて狭く、密閉容器内に塵埃が入ると磁気ヘッドや磁気ディスクが破損し、貴重なデータが失われるおそれがある。このような事故を防ぐために、密閉容器本体と防塵カバーの間に、高分子弾性体を環状に成形加工したガスケットを使用することが行われている。高分子弾性体としては、従来、発泡ポリウレタンや発泡クロロプレンゴムが用いられ、これらのシートから環状のガスケットを打抜き、密閉容器にビス止め等により機械的に挟み込み、あるいは、密閉容器に接着することにより使用されている。しかし、このような作業は、人手がかかるばかりでなく、高分子弾性体に含まれる整泡剤のシリコンオイルや、接着剤が気化して装置内を汚染し、装置の誤動作を招くという問題がある。

磁気ハードディスクガスケットとして、クロロプレンゴムやブチルゴムを金属基板と共にモールド成形したものをを用いることが提案されている。しかし、このようなガスケットを製造するためには、金型を用いて成形し、成形品のバリ取りを行う必要がある。バリ取り作業は人手がかかるばかりでなく、バリ取りが不十分であるとガスケットから塵埃が発生し、磁気ハードディスクドライブの破損の

原因となる。また、防塵カバーの所定の位置に液状のシリコンゴム材料を塗布したのち硬化することにより、磁気ハードディスクガスケットを形成する方法が提案されている（特開平4-106776号公報）が、シリコンゴム材料からは未硬化の低分子量のシロキサンが揮散し、これが磁気ヘッドや磁気ディスク面

に凝集するおそれがある。

これらの改良法として、特開平5-234351号公報に、ポリオール、イソシアネート、発泡剤及び反応型シリコン整泡剤より得られる平均セル径が150 μ m以下の可撓性マイクロセルウレタンよりなるガスケットが提案されている。しかし、この材料によっても、残留発泡剤及び整泡剤の気化による汚染の問題は、依然として解決されていない。

このため、成形及び取り付けが容易で、使用する材料の損失が少なく、しかも、磁気ハードディスクドライブの塵埃及び揮散性物質による汚染を生じることのないガスケットが求められている。携帯電話器や電子手帳においても、プリント基板に塵埃や揮散物質の遮蔽が完全に行えるガスケットが同様の理由で待望されている。

本発明は、ガスケットの形状を正確に成形することができ、成形及び取り付けの作業が簡単で多くの人手を必要とせず、使用する材料の損失が少なく、引裂強度が大きく、圧縮永久歪みが小さく、柔軟性に富んで気密性に優れ、しかも、ガスケットより揮散性物質が発生して精密機器のケーシング内部を汚染することのない、ガスケット用組成物及びこれを用いたガスケットの製造方法を提供することを目的としてなされたものである。

発明の開示

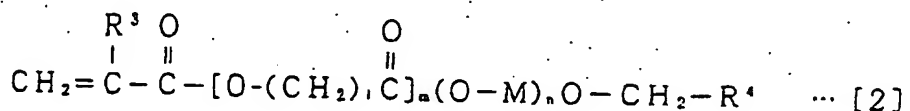
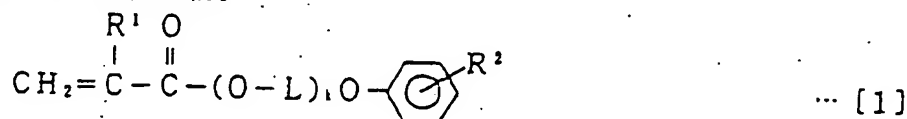
本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定のウレタンアクリレートオリゴマーと、特定構造のモノアクリレートよりなる組成物が、紫外線の照射により良好な硬化性を有し、かつ、その硬化物は機械的性質に優れ、化学的に安定で揮散性物質を放散することがなく、自動塗布ロボットの活用で簡便、迅速にガスケットを製造し得ることを見だし、この知見に基づいて本発明

を完成するに至った。

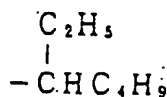
すなわち、本発明は、

(1) (A) 重量平均分子量7,000~40,000のウレタンアクリレートオリゴマー100重量部、(B) 下記一般式[1]又は一般式[2]で表されるモ

ノアクリレートの1種又は2種以上の混合物40～260重量部、及び(C)光重合開始剤0.5～5重量部よりなる、25℃での粘度が4,000～100,000センチポアズであり、活性エネルギー線によって硬化し得ることを特徴とするガスケット用組成物。



(ただし、式中、 R^1 及び R^3 は水素又はメチル基、 R^2 は水素又は炭素数1～15の炭化水素基、 R^4 は



又は



L及びMは、エチレン基又は2-ヒドロキシー-1,3-プロピレン基であり、kは1～20の整数、lは3～5の整数、m及びnは0又は1～6の整数であり、m及びnは同時に0ではない。)

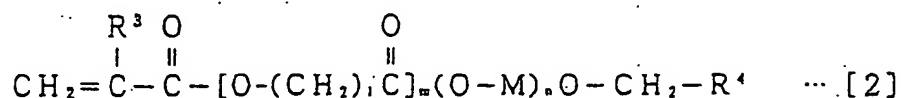
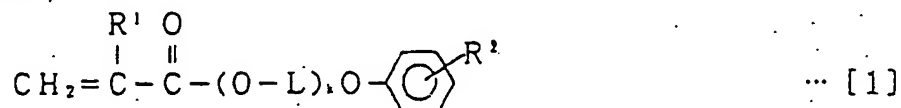
(2) 活性エネルギー線が紫外線である第(1)項記載のガスケット用組成物。

(3) ウレタンアクリレートオリゴマーの重量平均分子量が9,000～25,000である第(1)項又は第(2)項記載のガスケット用組成物。

(4) 25℃での粘度が10,000～50,000センチポアズである第(1)項～第(3)項のいずれかに記載のガスケット用組成物。

(5) (A) 重量平均分子量7,000～40,000のウレタンアクリレートオリゴマー100重量部、(B) 下記一般式[1]又は一般式[2]で表されるモノアクリレートの1種又は2種以上の混合物40～260重量部、及び(C)光重合開始剤0.5～5重量部よりなる、25℃での粘度が4,000～100,000

00センチポアズである組成物を、X-Y-Z駆動自動塗布ロボットにて基板上に吐出するとともに、紫外線を照射して硬化することを特徴とするガスケットの製造方法。



(ただし、式中、 R^1 及び R^3 は水素又はメチル基、 R^2 は水素又は炭素数1～15の炭化水素基、 R^4 は



又は

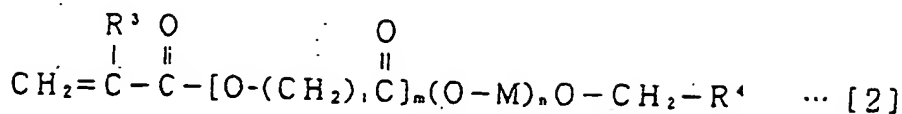
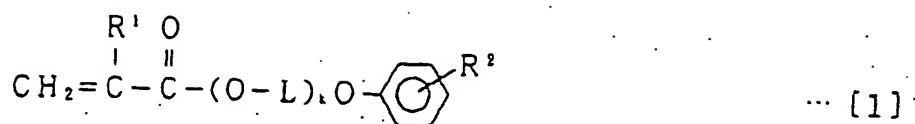


L及びMはエチレン基又は2-ヒドロキシ-1,3-プロピレン基であり、kは1～20の整数、lは3～5の整数、m及びnは0又は1～6の整数であり、m及びnは同時に0ではない。)

(6) ウレタンアクリレートオリゴマーの重量平均分子量が9,000～25,000である第(5)項記載のガスケットの製造方法。

(7) 組成物の25℃での粘度が10,000～50,000センチポアズである第(5)項又は第(6)項記載のガスケットの製造方法。

(8) 第(1)項記載のガスケット用組成物の適用の前に基板に施すプライマー組成物であって、(D)エポキシアクリレート100重量部、(E)下記一般式[1]又は一般式[2]で表されるモノアクリレートの1種又は2種以上の混合物40～260重量部、及び(F)光重合開始剤0.5～5重量部よりなる、活性エネルギー線によって硬化し得ることを特徴とするプライマー組成物。



(ただし、式中、 R^1 及び R^3 は水素又はメチル基、 R^2 は水素又は炭素数1～15の炭化水素基、 R^4 は



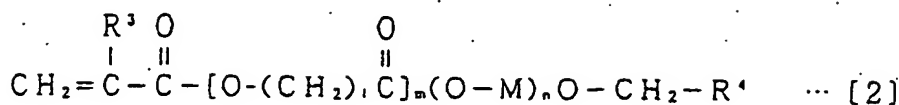
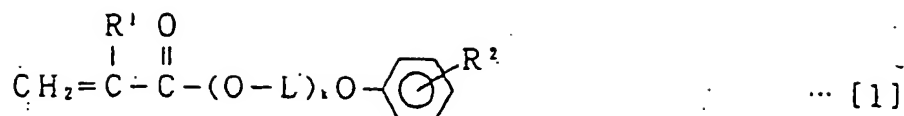
又は



L 及び M は、エチレン基又は2-ヒドロキシ-1,3-プロピレン基であり、 k は1～20の整数、 l は3～5の整数、 m 及び n は0又は1～6の整数であり、 m 及び n は同時に0ではない。)

(9) (D) エポキシアクリレート100重量部、(E) 下記一般式[1]又は一般式[2]で表されるモノアクリレートの1種又は2種以上の混合物40～260重量部、及び(F) 光重合開始剤0.5～5重量部よりなるプライマー組成物を基板に塗布し、次いで(A) 重量平均分子量7,000～40,000のウレ

タンアクリレートオリゴマー100重量部、(B) 下記一般式[1]又は一般式[2]で表されるモノアクリレートの1種又は2種以上の混合物40～260重量部、及び(C) 光重合開始剤0.5～5重量部よりなる、25℃での粘度が4,000～100,000センチポアズである組成物を、X-Y-Z駆動自動塗布ロボットにて基板上に吐出するとともに、紫外線を照射して硬化することを特徴とするガasketの製造方法。



(ただし、式中、 R^1 及び R^3 は水素又はメチル基、 R^2 は水素又は炭素数1～15の炭化水素基、 R^4 は



又は



L 及び M は、エチレン基又は2-ヒドロキシー-1,3-プロピレン基であり、 k は1～20の整数、 l は3～5の整数、 m 及び n は0又は1～6の整数であり、 m 及び n は同時に0ではない。)

を提供するものである。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の製造方法に使用される、紫外線硬化性組成物の吐出硬化装置の一態様の概念図であり、第2図は、実施例5により形成された防塵カバーの

平面図である。

図中符号は1はX-Y-Z駆動ロボット制御部、2は紫外線硬化性組成物供給管、3はディスペンサー、4は金属板、5はガスケットである。

発明を実施するための最良の形態

本発明のガスケット用組成物において(A)成分として使用するウレタンアクリレートオリゴマーの重量平均分子量は、7,000～40,000であり、好ましくは9,000～25,000である。本発明において、ウレタンアクリレートオリゴマーの分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにて、分子量既知のポリスチレンを標準として測定する。ウレタンアクリレートオリゴマーの

重量平均分子量が7,000未満であると、成形して得られるガasketは硬いものとなり気密性に欠けるおそれがある。また、ウレタンアクリレートオリゴマーの重量平均分子量が40,000を超えると、紫外線硬化性組成物の粘度が高くなりすぎる。このようなウレタンアクリレートオリゴマーとしては、ポリエーテルポリオール、ウレタンアクリレートオリゴマー、ポリエステルポリオールのウレタンアクリレートオリゴマー、あるいは、エーテル基及びエステル基の両方を分子中に有するウレタンアクリレートオリゴマー及びカーボネート基を有するカーボネートジオールのウレタンアクリレートオリゴマー等を挙げることができる。ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール及び1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、ビスフェノールA等に、エチレンオキシド又はプロピレンオキシド等が付加した化合物を用いることができる。ポリエステルポリオールは、アルコール成分と酸成分とを反応させて得ることができ、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール及び1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-

シクロヘキサジメタノール、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、ビスフェノールA等にエチレンオキシド又はプロピレンオキシド等が付加した化合物、あるいは、 ϵ -カプロラクトンが付加した化合物等をアルコール成分とし、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸等の二塩基酸及びその無水物を酸成分として使用することができる。上記のアルコール成分、酸成分及び ϵ -カプロラクトンの三者を同時に反応させることによって得られる化合物も、ポリエステルポリオールとして使用することができる。

また、カーボネートジオールは、例えば、ジフェニルカーボネート、ビスクロロフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、フェニルトルイルカー

ーボネート、フェニルクロロフェニルカーボネート、2-トリル-4-トリルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアリールカーボネート又はジアルキルカーボネートとジオール類、例えば、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、2-メチルプロパンジオール、ジプロピレングリコール、ジブチレングリコール又は上記のジオール化合物とシュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、ヘキサヒドロフタル酸等のジカルボン酸の反応生成物、又は ϵ -カプロラク톤の反応生成物であるポリエステルジオール等とのエステル交換反応によって得ることができる。このようにして得られるカーボネートジオールは分子中にカーボネート構造を一つ有するモノカーボネートジオール又は分子中にカーボネート構造を二つ以上有するポリカーボネートジオールである。

このようなポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール又はカーボネートジオールを用いて、本発明組成物の(A)成分であるウレタンアクリレートオリゴマーを得るには、ポリオールのヒドロキシル基に対して、有機ジイソシアネート化合物と、ヒドロキシル基を有する重合性モノマーとを反応せしめる。有機ジイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等の脂環

族ジイソシアネート及びテトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネートを挙げることができる。また、ヒドロキシル基を有する重合性モノマーとしては、 β -ヒドロキシエチルアクリレート、 β -ヒドロキシプロピルアクリレート、 β -ヒドロキシラウリルアクリレート、 ϵ -カプロラクトン- β -ヒドロキシエチルアクリレート付加物のようなヒドロキシル基を有するアクリレート等を挙げることができる。このようなイソシアネート基とヒドロキシル基との反応には、例えば、トリエチルアミン等の第三級アミン、ジブチル錫ジラウレート等の有機金属化合物類、あるいは塩化錫類等のような慣用の触媒を使用してもよ

い。

本発明のガスケット用組成物において、(A)成分として特に好ましいウレタンアクリレートオリゴマーは、ポリエーテルポリオール及びポリエステルポリオールのウレタンアクリレートオリゴマーであり、有機ジイソシアネートとしては、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート及びヘキサメチレンジイソシアネートが特に好ましい。

本発明のガスケット用組成物に用いられる一般式〔1〕で表されるモノアクリレートは、フェノール又はアルキルフェノール等のフェノール類のアルキレンオキシド付加物を、さらにアクリル酸又はメタクリル酸でエステル化することによって得ることができる。フェノール類の具体例としては、例えば、フェノール、フェノールに炭素数1から15までのアルキル基が結合したものが挙げられ、またアルキレンオキシドの具体例としては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等が挙げられる。一般式〔1〕で表されるモノアクリレートの製造には、公知の方法を使用することができるが、例えば、フェノール類にアルカリ触媒等の存在下にアルキレンオキシドを付加し、得られたアルキレンオキシド付加物に対してやや過剰のアクリル酸又はメタクリル酸を加え、p-トルエンスルホン酸のようなエステル化触媒、ハイドロキノンモノメチルエーテルのような重合禁止剤及びトルエンのような水と共沸する溶媒の存在下に加熱し、生成する水を共沸により除去しつつエステル化反応を進め、反応終了後、溶媒を留去し、生成

物を洗浄し過剰のアクリル酸又はメタクリル酸等を除去することにより得ることができる。このようにして得られるモノアクリレートは、通常、分子量が200～1,500で、25℃における粘度が10～200センチポアズのものである。

本発明のガスケット用組成物に用いられる一般式〔2〕で表されるモノアクリレートは、2-エチルヘキシルアルコール、フルフリルアルコール又はテトラヒドロフルフリルアルコールに、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、γ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトン等を1モル以上付加してなるモノヒドロキシ化合物をアクリル酸又はメタクリル酸でエステル化することによって得ることが

できる。一般式〔2〕で表されるモノアクリレートの製造には、公知の方法を使用することができるが、例えば、2-エチルヘキシルアルコール、フルフリルアルコール又はテトラヒドロフルフリルアルコールにアルカリ触媒等の存在下にアルキレンオキシドを付加し、得られたアルキレンオキシド付加物に、テトラブチルチタネートのような触媒の存在下にγ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトン等を付加し、得られたモノヒドロキシ化合物に対してやや過剰のアクリル酸又はメタクリル酸を加え、p-トルエンスルホン酸のようなエステル化触媒、ヒドロキノンモノメチルエーテルのような重合禁止剤及びトルエンのような水と共沸する溶媒の存在下に加熱し、生成する水を共沸により除去しつつエステル化反応を進め、反応終了後、溶媒を留去し、生成物を洗浄し過剰のアクリル酸又はメタクリル酸等を除去することにより得ることができる。このようにして得られるモノアクリレートは、通常分子量160~1,200で、25℃における粘度が3~500センチポアズのものである。

本発明のガスケット用組成物に用いられる(B)成分のモノアクリレートは、一般式〔1〕で表されるものも、一般式〔2〕で表されるものも、いずれも長い側鎖を有するので、(A)成分のウレタンアクリレートオリゴマーと混合された状態で重合されると、側鎖による内部可塑化効果が、オリゴマーの介在と相俟って、柔らかさと引張強さに優れ、圧縮永久歪の小さい成形品を現出することができる。

(B)成分の量は(A)成分のウレタンアクリレートオリゴマー100重量部当たり40~260重量部、好ましくは80~160重量部である。40重量部未満であると、ガスケット用組成物の粘度が高く、塗布し難くなる。また、260重量部を超えると、該組成物の粘度が低くて流下し易くなる上、成形されるガスケットが弾性に乏しくなり、気密性が損なわれ易くなる。

本発明のガスケット用組成物においては、(C)成分として光重合開始剤を使用することができる。(C)成分として用いられる光重合開始剤には特に制限はなく、公知の光重合開始剤を使用することができるが、配合後の貯蔵安定性の良好なものであることが望ましい。このような光重合開始剤としては、例えば、ベ

ンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル系；2,2-ジエトキシアセトフェノン、4'-フェノキシ-2,2-ジクロロアセトフェノン等のアセトフェノン系；2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4'-ドデシル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン等のプロピオフェノン系；ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン及び2-エチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン等のアントラキノン系；その他、チオキサントン系光重合開始剤等を挙げることができる。これらの光重合開始剤は、1種を単独に使用することができ、あるいは、2種以上を任意の割合で混合使用することもできる。

本発明のガスケット用組成物において、(C)成分である光重合開始剤を使用する場合、その配合量は、(A)成分であるウレタンアクリレートオリゴマー100重量部当たり、0.5～5重量部であり、好ましくは1～3重量部である。光重合開始剤の配合量が、ウレタンアクリレートオリゴマー100重量部当たり0.5重量部未満であると、重合反応時間が長かったり、反応が完結しない事態が起きるおそれがある。光重合開始剤の配合量が、ウレタンアクリレートオリゴマー100重量部当たり5重量部を超えると、硬化成形品に混在するため物性を低下させるおそれがある。

本発明のガスケット用組成物においては、光増感剤を併用することができる。

光増感剤としては、例えば、脂肪族アミン、芳香族アミン等のアミン化合物、*o*-トリルチオ尿素等の尿素類、ナトリウムジエチルジチオホスフェート、*s*-ベンジルイソチウロニウム-*p*-トルエンスルフォネート等のイオウ化合物、*N*,*N*-ジ置換-*p*-アミノベンゾニトリル化合物等のニトリル類、トリ-*n*-ブチルホスフィン等のリン化合物、*N*-ニトロソヒドロキシルアミン誘導体等のその他の窒素化合物等を挙げることができる。

本発明のガスケット組成物においては、その他必要に応じて、ハイドロキノン、2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール等の熱重合禁止剤、ナ

フテン酸コバルト、ジメチルアニリン等の硬化促進剤、顔料等を配合することができる。

本発明のガスケット用組成物は（Ａ）、（Ｂ）及び必要により（Ｃ）成分を所定量均一混合することにより得られる。混合は塵埃の混入しないよう、クリーンルーム内で行うことが好ましい。

本発明のガスケット用組成物の粘度は、 25°C で $4,000\sim 100,000$ センチポアズの範囲内であり、好ましくは $10,000\sim 50,000$ センチポアズである。 25°C における粘度が $4,000$ センチポアズ未満であると、流動性が大きいのでガスケット状に賦形した後紫外線等の活性エネルギー線を照射する前に形状が崩れやすい。また、 25°C における粘度が $100,000$ センチポアズを超えると賦形し難い。

磁気ハードディスクドライブユニット（ＨＤＤ）の防塵カバーと磁気ディスクを収納する容器の間を密封するガスケット等精密機器のケーシングの密閉用のガスケットを製造するには、まず本発明の組成物を必要な形状に糸状又はシート状に賦形する。本発明のガスケット用組成物は、ガスケットの形状に賦形された後、活性エネルギー線の照射により硬化される。本発明において、紫外線を用いる場合には組成物に光重合開始剤及び／又は光増感剤を含有させることが好ましい。

本発明のガスケット用組成物の硬化に用いる活性エネルギー線とは、紫外線及び電子線、 α 線、 β 線、 γ 線のような電離性放射線をいい、紫外線を用いる場合には組成物に光重合開始剤及び／又は光増感剤を含有させることが好ましい。電

子線、 γ 線のような電離性放射線を用いる場合には、光重合開始剤や光増感剤を含有させることなく速やかに硬化を進めることができる。

本発明において、紫外線源としては、キセノンランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯等を挙げることができる。紫外線を照射する雰囲気としては、窒素ガス、炭酸ガス等の不活性ガス雰囲気あるいは酸素濃度を低下させた雰囲気が好ましいが、通常の空気雰囲気でも紫外線硬化性組成物を硬化することができる。照射雰囲気温度としては、常温でも、積極的に加温して硬化反応に熱を利用

してもよく、通常10～200℃の範囲で硬化することができる。

本発明のガスケットの製造方法においては、(A)ウレタンアクリレートオリゴマー100重量部、(B)一般式[1]又は一般式[2]で表されるモノアクリレート40～260重量部、及び(C)光重合開始剤0.5～5重量部よりなる紫外線硬化性組成物が使用される。紫外線硬化性組成物は、X-Y-Z駆動自動塗布ロボットにより、ガスケットを取付ける材料である金属板等の基板上の所定の位置にディスペンサーにより吐出され、紫外線の照射により硬化される。

第1図は、本発明の例として、HDDの防塵カバーと磁気ディスク収納容器との間を密封するガスケットの製造方法に使用される、紫外線硬化性組成物の吐出硬化装置の一態様の概念図である。本装置は、X-Y-Z駆動ロボット制御部1、紫外線硬化性組成物供給管2、ディスペンサー3及び紫外線照射装置を備えている。ディスペンサーは、X-Y-Z駆動ロボットにより制御され、ディスペンサーは貯槽より紫外線硬化性組成物を導いてガスケット取付基板である金属板上に所定の形状に吐出し、紫外線照射装置はディスペンサーから吐出された紫外線硬化性組成物に紫外線を照射して直ちに硬化させる。

本発明の製造方法においては、ガスケット用組成物は、ディスペンサーよりステンレス、ニッケルメッキ鋼、アルマイト等の金属板；エポキシ樹脂、ABS樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート等の合成樹脂等からなる基板に直接吐出され、硬化されるので、ガスケット材料をシート状に成形したのち環状のガスケットを切り抜く従来の方法に比べ、廃棄する部分がなく、はるかに少量の材料でガスケットを形成することができ、さらに、ガスケットの加工や取り付けのための

作業が一切不要である。また、クロロプレンゴムやブチルゴムを金属基板と共にモールド成形する方法と比較しても、成形、バリ取り、取り付け等の作業を必要としない点において優れている。

ガスケットは、通常、基板と接する部分の幅が1～3mm、基板の面からの高さが0.5～1.5mm程度の形状に形成され、その断面はほぼ半円状をなしている。

本発明のガスケット用組成物を基板上に適用するに先だち、プライマーとして、(D)エポキシアクリレート100重量部、(E)一般式[1]又は一般式[

2] で表されるモノアクリレートの1種又は2種以上の混合物40～260重量部、及び(F)光重合開始剤0.5～5重量部よりなる組成物を上記ガスケット用組成物の塗布予定箇所に予め塗布して、前記ガスケット用組成物の硬化に用いられるのと同様の活性エネルギー線を照射して硬化しておくことが好ましい。

かかるプライマーの上から本発明のガスケット用組成物を塗布することにより、ガスケットは一層強固に基板に接着させることができる。

該プライマー組成物に(D)成分として用いられるエポキシアクリレートは、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とアクリル酸の反応生成物であるエポキシアクリレートや、ビスフェノールF型エポキシ樹脂とアクリル酸の反応生成物であるエポキシアクリレート等を好ましく挙げることができる。

該プライマー組成物に(E)成分として用いられるモノアクリレートは、前記ガスケット用組成物において(B)成分として用いられるものと同じであり、これに属するいずれのモノアクリレートでもよい。該プライマー組成物における(E)成分の量は、(D)成分のエポキシアクリレート100重量部当たり40～260重量部で、好ましくは100～180重量部である。40重量部未満であると、プライマー組成物の粘度が高くて塗布し難くなり、260重量部を超えると、粘度が低すぎる他に基板との接着力が低下する。

該プライマー組成物に(F)成分として用いられる光重合開始剤は、前記ガスケット用組成物において(C)成分として用いられるものに同じである。該プライマー組成物における(F)成分の量は、(D)成分のエポキシアクリレート100重量部当り0.5～5重量部であり、好ましくは1～3重量部である。0.5

重量部未満であると、重合反応時間が長かったり、反応が完結しないおそれがある。また、5重量部を超えると、未分解物や分解生成物が該組成物中に混在して揮散して汚染したり、硬化プライマーを柔らかくするおそれがある。

該プライマー組成物は、本発明のガスケット用組成物が適用されるに先立ち、その塗布が予定されている箇所に、換言すればX-Y-Z駆動ロボットによりディスペンサーが動く軌跡に沿って予め塗布し、エネルギー線を照射して硬化する。プライマーとしての塗布量は、幅は0.3～2mmが好ましく、より好ましくは

0.5～1mmであり、高さは0.05～1mmが好ましく、より好ましくは0.2～0.5mmである。該プライマー組成物のエネルギー線照射の条件は、前記ガスケット用組成物の場合と同様である。

基板上に塗布、硬化された該プライマーの上に、本発明のガスケット用組成物が塗布されることにより、エネルギー線照射により硬化成形されて得られるガスケットは基板に格段に強く接着される。この場合、上層となるガスケットがプライマーより幅広く形成されても、プライマーの幅がガスケットの幅の1/2以上あれば十分な接着強化効果が発現される。

本発明の製造方法において使用する、ウレタンアクリレートオリゴマー、モノアクリレートおよび光重合開始剤よりなるガスケット用組成物並びにエポキシアクリレート、モノアクリレート及び光重合開始剤よりなるプライマー組成物は、紫外線硬化後は揮散性の低分子量物質を含有しないので、磁気ハードディスクドライブユニット等の精密機器の内部を揮散性物質が汚染し、磁気ヘッドによる記録、読み出しで誤動作を生ずるおそれがない。

実施例

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

試験方法

1) 硬度

ガスケット試験片(100×100×2mm)につき、JIS K 6301に則って硬度を求めた。

2) 引張特性

ガスケット試験片(100×100×2mm)につき、JIS K 6301に則り、引張強さ及び伸びを求めた。

実施例1～4及び比較例1～4

第1表に示す種類と量の各成分を容器に採って混合し、Brookfield型粘度計にて粘度を測定後、石英ガラス板上に展延し、厚さ2mmのスペーサーを当てがって石英ガラスを重ねた。これに1,200mJ/cm²の紫外線を当てて硬

化シートを得、硬度及び引張特性を調べた。結果を第1表に示す。

第1表

第1表

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
(a)	100	—	100	100	—	—	100	100
(b)	—	100	—	—	—	—	—	—
(c)	—	—	—	—	100	—	—	—
(d)	—	—	—	—	—	100	—	—
(e)	230	100	—	—	230	230	—	—
(f)	—	—	100	—	—	—	—	—
(g)	—	—	—	100	—	—	—	—
(h)	—	—	—	—	—	—	100	—
(i)	—	—	—	—	—	—	—	—
(j)	3	3	3	3	3	3	—	100
粘度(センチポアズ)	4500	70000	80000	95000	3800	>100000	4000	—
硬度	44	40	30	42	65	—	>95	—
引張強さ(kg/cm ²)	68	45	55	60	130	—	—	—
伸び(%)	140	150	100	140	160	—	—	—

[注]

(a) ネオペンチルグリコール、エチレングリコール及びブタンジオールとアジ

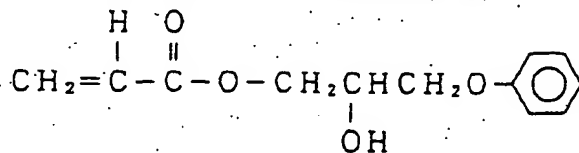
ピン酸を縮合して得られたポリエステルジオール、ヘキサメチレンジイソシアネート及び2-ヒドロキシエチルアクリレートより合成したウレタンアクリレートオリゴマー、重量平均分子量24,000。

(b) KAYARAD UX-3204、日本化薬(株)製、ウレタンアクリレートオリゴマー、重量平均分子量9,200。

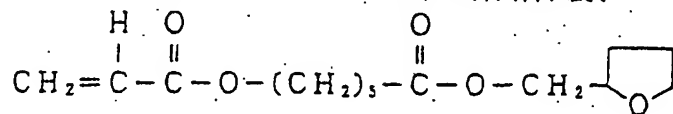
(c) KAYARAD UX-3301、日本化薬(株)製、ウレタンアクリレートオリゴマー、重量平均分子量6,200。

(d) ネオペンチルグリコールとアジピン酸を縮合して得られたポリエステルジオール、ポリテトラメチレングリコール、イソホロンジイソシアネート及び2-ヒドロキシエチルアクリレートより合成したウレタンアクリレートオリゴマー、重量平均分子量45,000。

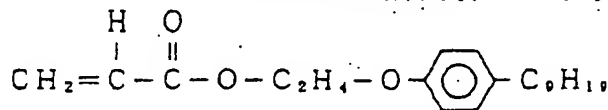
(e) KAYARAD R128H、日本化薬(株)製、モノアクリレート



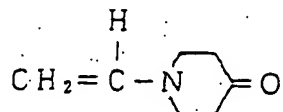
(f) KAYARAD TC-110S、日本化薬(株)製、モノアクリレート



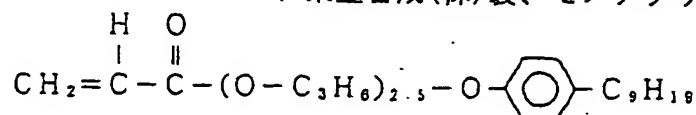
(g) アロニックス M-111、東亜合成(株)製、モノアクリレート



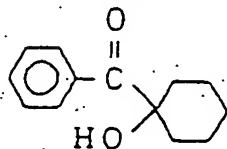
(h) アロニックス M-150、東亜合成(株)製、モノアクリレート



(i) アロニックス M-117、東亜合成(株)製、モノアクリレート



(j) IRGACURE 184、チバガイギー社製、光重合開始剤



本発明の要件を満たす(A)成分及び(B)成分を用いて光重合開始剤を混合して得られる組成物は、いずれも25℃において4,000~100,000センチポアズの粘度を有し、賦形しやすく、紫外線照射により柔らかかつ引張強さ及び伸びの優れた硬化物を与えた(実施例1~4)。

規定範囲より小さい分子量を有する(A)成分を用いた組成物は、粘度が低くで形が崩れるおそれが大きく、紫外線硬化物の硬度は高すぎてガスケットとしてシール性に問題を有した(比較例1)。また、規定より大きすぎる分子量をもつ(A)成分を用いた組成物は、粘度が高すぎて賦形できなかった(比較例2)。規定の構造から外れる(B)成分を用いると、硬化物の硬度が著しく高くなったり(比較例3)、組成物が相分離して均一な成形の期待できない組成物が得られた(比較例4)。

実施例5

縦102mm、横146mmの大きさの、磁気ハードディスクドライブユニットの防塵カバー用金属板の脱脂を行った。次いで、塗布ロボットを用いて、金属板上に形成すべきガスケットの形状に、実施例1の紫外線硬化性組成物を吐出し、紫外線照射装置により、ディスペンサーから吐出された紫外線硬化性組成物に1,000mJ/cm²の紫外線を照射した。第2図は、本実施例により形成された防塵カバーの平面図である。第2図において、金属板4の周辺部に、金属板と接する部分の幅2.0mm、金属板面からの高さ1.0mmのガスケット5が形成されている。

る。

紫外線硬化性組成物は、吐出されたのち紫外線により硬化され、ほぼ半円形の断面を有していた。

本発明により、ガスケットは成形されるとともに所定の位置にセッティングされているので、簡便に、効率的に製造することができる。

実施例 6

脱脂処理したステンレス板 (SUS304) 上に、実施例 3 のガスケット用組成物を用いて実施例 5 と同様に幅 2.0mm、高さ 1.0mm のガスケット (サンプル A) を形成した。一方、脱脂処理したステンレス板 2 枚の上に、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ (株) 製、エピコート 1001) とアクリル酸を反応させて得られるエポキシアクリレート (重量平均分子量 1,100) 100 重量部、モノアクリレート (KAYARAD R128H: 前出) 150 重量部及び光重合開始剤 (IRGACURE 184: 前出) 2.5 重量部よりなるプライマー組成物を幅 0.5mm、高さ 0.2mm の線状にガスケットの軌跡に各々描出し、 $1,000\text{ mJ/cm}^2$ の紫外線を照射して硬化した (サンプル B 及び C)。次にサンプル B の硬化プライマーの上に実施例 3 のガスケット用組成物を実施例 5 と同様にして幅 2.0mm、高さ 1.0mm 強のガスケットを形成した (サンプル D)。サンプル A のガスケットのステンレス板への接着の状況は、人差し指を当てて強く横に押すと剥れてずれる程度であった。サンプル C の硬化プライマーに対して同様な試みを行ったが、強く接着していて動かなかった。サンプル D のガスケットを指で撮んで剥そうとしたが、プライマーがステンレス板から剥れずにその上のガスケットに裂け目が生じた。

上記サンプル A と C の各組成物の接着強度を下記の方法により調べた。即ち、 $5\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 1.25\text{ mm}$ の短冊状のステンレス (SUS304) 板 2 枚の各

長辺の端部 30mm 部分が重畳するようにずらして固定するに当り、接着剤としてサンプル A 及び C の各未硬化組成物を個々に厚み 1mm に塗布して積層し、 $1,000\text{ mJ/cm}^2$ の紫外線を塗布層の 30mm 辺の側面に直接当るように横から照射した。次いで対辺にも横から $1,000\text{ mJ/cm}^2$ の紫外線を照射した。この固定

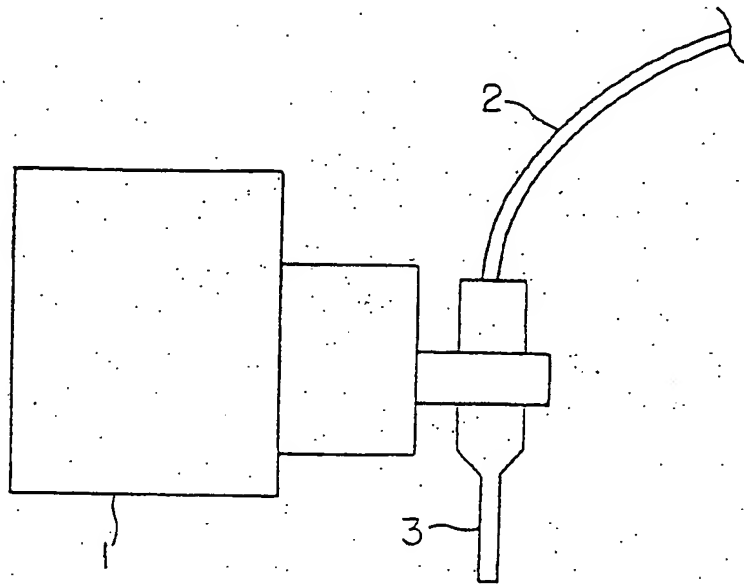
試験サンプルをAとCの組成物につき各3個作成し、引張試験機（島津製作所製、AGS-500）で長辺の両端を50mm/minで引張って剪断接着強度を測定したところ、サンプルAの組成物の平均値は2.5kgf/cm²、サンプルCの組成物の平均値は5.1kgf/cm²であった。

産業上の利用可能性

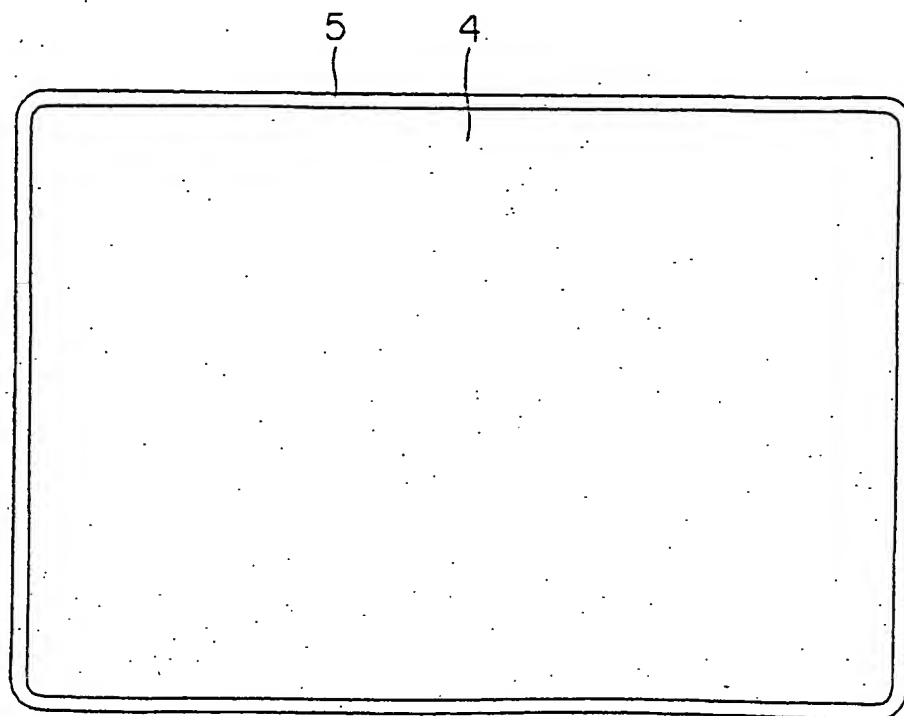
本発明によれば、柔軟で、引張強さ及び伸びが大きく、かつ圧縮永久歪が小さく、加熱減量の小さい、ガスケットを、簡便に、効率的に得ることができる。

【図1】

第1図



【図2】
第2図



【国際調査報告】

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP. 95/01981	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl. ⁸ C08F290/06, C08F299/06, C08F2/48, C09D5/00			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl. ⁸ C08F290/00-290/02, 290/06, C08F299/00-299/02, 299/06, C08F2/46-2/48, C09D5/00			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
A	JP, 58-7419, A (ロクタイト・コーポレーション), 17. 1月. 1983 (17. 01. 83), 特許請求の範囲 & US, 4380613, A	1-4	
A	US, 3425988, A (Loctite Corporation), 4. 2月. 1969 (04. 02. 69), 特許請求の範囲 & DE, 1745063, B2	1-4	
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行口 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日 の後に公表された文献 「D」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と 矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため に引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規 性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文 献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性 がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日		国際調査報告の発注日	
22. 11. 95		12.12.95	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区麹町三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 松井佳章 ①	
		4 J 7 4 4 6	
		電話番号 03-3581-1101 内線 3459	

フロントページの続き

- (72) 発明者 山田 哲郎
神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 2 番 1 号
日本ゼオン株式会社総合開発センターゼ
オンライズ開発室内
- (72) 発明者 勅持 芳雄
東京都中央区八丁堀 2 丁目 6 番 1 号 日本
生命東八重洲ビル サンアロー株式会社内
- (72) 発明者 石川 淳夫
東京都中央区八丁堀 3 丁目 19 番 2 号 ゼオ
ンライズ株式会社内

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。

なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第 184 条の 10 第 1 項 (実用新案法第 48 条の 13 第 2 項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。